

**Compositions aqueuses d'enduit à base de copolymère de tétrafluoréthylène et d'hexafluoropropène.**

Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

**Demandé le 4 janvier 1958, à 11<sup>h</sup> 39<sup>m</sup>, à Paris.**

**Délivré le 29 juin 1959. — Publié le 18 décembre 1959.**

*(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 1<sup>er</sup> février 1957, au nom de M. Edward Lung YUAN.)*

La présente invention a pour objet des compositions aqueuses d'enduit, et des substrats revêtus de celles-ci, et plus particulièrement des étoffes résistantes à la chaleur enduites de compositions de copolymère comprenant du tétrafluoréthylène et de l'hexafluoropropène.

Dans le brevet américain n° 2.549.935 du 24 avril 1951, on décrit de nouveaux copolymères fluorés, par exemple le copolymère du tétrafluoréthylène et de l'hexafluoropropène. Les dispersions aqueuses sont utiles pour imprégner et/ou enduire divers substrats, particulièrement des tissus de verre.

Quand on traite un tissu de verre au moyen de plusieurs couches ou applications de ces dispersions aqueuses, on rencontre des difficultés considérables par suite de l'inaptitude de ces dispersions à mouiller l'enduit précédemment appliqué et fondu, ou à y adhérer uniformément, particulièrement quand les compositions contiennent une charge inerte. Quand on enduit des tissus de verre avec les compositions de copolymère de la technique antérieure par le procédé d'enduction par trempage, au moment où l'étoffe se meut vers le haut, de la cuve de trempage à la tour de séchage, la composition tend à couler de façon inégale le long du tissu en formant des raies, des vides et des perles dans le revêtement. A moins que l'enduit ne soit relativement uniforme et non poreux, le produit n'est pas commercialement utile pour de nombreuses applications, notamment pour l'isolement électrique.

Un des buts de la présente invention est de fournir des compositions aqueuses d'enduit polymère contenant un copolymère de tétrafluoréthylène et d'hexafluoropropylène, qui puissent mouiller un substrat et s'y étaler uniformément. Un but plus précis est de fournir des compositions aqueuses de copolymère tétrafluoréthylène-hexafluoropropène qui mouillent et enduisent uniformément un

substrat d'étoffe que l'on a préalablement traité par au moins une couche d'enduit de la même composition. Un autre but est de fournir une composition aqueuse d'enduit comprenant un copolymère de tétrafluoréthylène et d'hexafluoropropène présentant des propriétés améliorées d'étalement et de mouillage lorsqu'on l'applique sur des tissus de verre ajourés, par un procédé au trempé. D'autres buts apparaîtront dans la description de l'invention donnée ci-dessous.

On atteint le but principal de la présente invention en incorporant, à une dispersion aqueuse d'un copolymère de tétrafluoréthylène et d'hexafluoropropène, contenant un mouillant principal, une petite proportion d'un mouillant auxiliaire constitué par un sel alcalin soluble dans l'eau ou un complexe de chrome dérivé d'un acide perfluoromono-carboxylique saturé contenant 4 à 10 atomes de carbone. On ajoute le mouillant principal à la dispersion aqueuse pendant ou immédiatement après la copolymérisation du tétrafluoréthylène et de l'hexafluoropropène, pour empêcher la coagulation et le dépôt du polymère. Des mouillants principaux appropriés sont les éthers alkylaryliques de polyglycol, tels que ceux décrits dans le brevet américain n° 2.213.477 du 3 septembre 1940. Les complexes de chrome qui sont utiles dans la présente invention comme mouillants auxiliaires sont décrits en détail dans le brevet américain n° 2.662.835 du 15 décembre 1953. Pour atteindre les buts plus précis, on applique, sur un substrat par exemple un tissu de verre ajouré, plusieurs couches de la dispersion aqueuse de copolymère contenant les deux mouillants, et après l'application de chaque couche, on soumet le substrat enduit à un chauffage suffisant pour fondre ou fritter l'enduit. On atteint d'autres buts en incorporant le mouillant auxiliaire et une charge inerte à une dispersion aqueuse d'un copolymère de tétrafluoréthylène et d'hexafluoro

propène contenant le mouillant principal, en appliquant la composition résultante en plusieurs couches sur un substrat tel qu'un tissu de verre et en chauffant pour fondre l'enduit après l'application de chaque couche.

La matière première utilisée dans la préparation des compositions de la présente invention est une dispersion aqueuse d'un copolymère à 95-50 % de tétrafluoréthylène et 5-50 % d'hexafluoropropène, préparé suivant les enseignements du brevet américain n° 2.549.935 précité, et contenant comme mouillant principal un éther alkylarylique de polyglycol, qui est habituellement introduit par le fabricant du polymère immédiatement après le processus de polymérisation, pour stabiliser la dispersion vis-à-vis de la coagulation et le dépôt.

Les dispersions aqueuses du copolymère telles qu'elles sont fournies par le fabricant contiennent ordinairement environ 10-15 % de copolymère par rapport au poids de la composition totale, et 1-10 % de mouillant principal, par rapport au poids du copolymère.

Les exemples suivants, dans lesquels les parties et pourcentages sont exprimés en poids sauf indication contraire, illustrent des formes de réalisation précises de la présente invention.

*Exemple 1.* — On fabrique une matière d'isolement électrique pouvant servir au gainage des câbles, en enduisant par trempage un tissu de verre courant dénommé « Fiberglas » ECC-11-108. Le tissu a une épaisseur de 0,05 mm, un numéro de fil de  $24 \times 19$  (fils par cm dans la chaîne et la trame), une grosseur de fil de 900-1/2, et un poids de 48,5 g/m<sup>2</sup>.

On ajoute 11 parties d'éther octylphénylique de polyglycol (« Triton X-100 ») à 100 parties d'une dispersion aqueuse contenant 11 parties d'un copolymère à 15 % d'hexafluoropropène et 85 % de tétrafluoréthylène, et 0,5 partie d'éther octylphénylique de polyglycol. On chauffe la dispersion aqueuse pendant environ 2 heures à environ 30 °C, ce qui entraîne la séparation de la dispersion en deux couches. La couche supérieure contient de l'eau et environ 75 % du total d'éther octylphénylique de polyglycol présent dans la composition avant la concentration, c'est-à-dire qu'environ 25 % de l'éther octylphénylique de polyglycol restent dans la couche inférieure avec le copolymère. On décante la couche supérieure et, à la couche inférieure qui contient environ 40 % de copolymère, on ajoute 1,0 % de perfluorocaprylate d'ammonium par rapport au poids du copolymère, pour former une composition d'enduit suivant la présente invention.

La couche inférieure, dans laquelle on a ajouté du perfluorocaprylate d'ammonium pour former la composition d'enduit de l'invention, présente la composition approximative suivante :

	Poids
	parties
Copolymère à environ 85 % de tétrafluoréthylène et environ 15 % d'hexafluoropropène.	10,0
Éther octylphénylique de polyglycol.....	9,6
Perfluorocaprylate d'ammonium.....	0,4
Eau.....	50,0

L'addition de perfluorocaprylate d'ammonium au concentré aqueux ne provoque pas d'épaississement ni de coagulation notable de la dispersion.

On applique sur le tissu de verre quatre couches de la composition d'enduit ci-dessus, par un procédé au trempé. On applique la première couche à raison d'environ 45 cm par minute. À mesure que le tissu enduit sort de la cuve d'enduction, à peu près de bas en haut, il poursuit sa route à travers une tour à chauffage progressif dans laquelle le polymère est d'abord séché, puis fondu à une température d'au moins 290 °C. Après fusion, cette première couche est mince, et on observe au microscope une légère fissuration.

On applique la deuxième couche en faisant passer le tissu enduit à travers la même composition et de façon similaire, à raison d'environ 45 cm par minute. Lorsque le tissu de verre sort de la cuve de trempage, la composition d'enduit est distribuée de façon uniforme et lisse des deux côtés dudit tissu. Pendant le séchage et la fusion, il ne se forme pas de perles, de raies ni de vides dans l'enduit. La quasi-totalité des interstices de l'étoffe sont bouchés, et on n'observe aucune fissuration à l'examen au microscope.

On applique la troisième et la quatrième couche de la même façon que la deuxième couche, avec des résultats tout aussi satisfaisants en ce qui concerne le mouillage uniforme et la distribution uniforme de l'enduit. Le produit présente les propriétés suivantes :

Épaisseur, 0,074 mm;  
Poids de l'enduit, 95 g/m<sup>2</sup>;  
Résistance à la traction (méthode à bande), chaîne  $\times$  trame, 12,5  $\times$  7,1 kg/cm;  
Résistance au déchirement (Elmendorf) lectures de l'échelle, chaîne  $\times$  trame : 3  $\times$  3;  
Résistance électrique (ASTM D 149-44) essai de courte durée dans l'air avec un courant alternatif de 60 cycles et avec électrode laiton de 6,4 mm : V par micron d'épaisseur, 49.

Le produit enduit de copolymère est utile comme gaine d'isolement électrique pour câbles, résistante à la chaleur et aux agents chimiques.

On répète l'exemple 1 ci-dessus, en utilisant la même méthode, la même étoffe et la même

composition d'enduit, sauf que l'on supprime, dans la composition d'enduit, le perfluorocaprylate d'ammonium qui servait de mouillant. Les qualités de mouillage sont médiocres spécialement après que la première couche a été appliquée et fondue. La dispersion s'étale irrégulièrement sur la surface précédemment fondue. Chacune des couches suivantes contient de plus en plus de perles, de vides et de raies. Étant donné la résistance électrique médiocre à l'endroit des vides, et la nature non uniforme de la surface, le produit ne convient pas à l'isolement électrique.

On répète à nouveau l'exemple 1, en utilisant comme mouillant auxiliaire le dodécylbenzène-sulfonate de butylamine (« Santomerse 43 »), à la place du perfluorocaprylate d'ammonium. Bien que le sel de butylamine ait été utilisé avec succès comme mouillant auxiliaire dans certaines autres dispersions aqueuses de polymères fluorés, pour enduire des tissus de verre, il n'est pas satisfaisant dans la présente invention. Le produit résultant est enduit de façon non uniforme et présente de nombreux vides dans le revêtement. En outre, la dispersion est épaissie et obscurcie, et il se produit une certaine coagulation donnant lieu à un enduit irrégulier.

*Exemple 2.* — On répète l'exemple 1, sauf que la quantité de mouillant auxiliaire dans la composition est ramenée à 0,5 % en poids du copolymère, et que le tissu de verre est un « Fiberglas » ECC-11-116. Le tissu de verre présente les caractéristiques suivantes : épaisseur 0,102 mm, nombre de fils  $24 \times 23$ , grosseur de fil 450-1/2, poids 107 g/m<sup>2</sup>.

La dispersion mouille et enduit uniformément les couches successives de la composition d'enduit, pratiquement aussi bien que la composition de l'exemple 1. Le produit a pratiquement la même apparence que celui de l'exemple 1.

*Exemple 3.* — On enduit le tissu de verre décrit à l'exemple 1, de la même façon qu'on l'a décrite à l'exemple 1, en utilisant la composition approximative suivante :

	Poids
	parties
Copolymère à 85 % de tétrafluoréthylène et 15 % d'hexafluoropropène.	40,6
Éther octylphénylique de polyglycol.....	9,2
Perfluorocaprylate d'ammonium.....	1,6
Talc.....	4,0
Eau.....	44,6
	100,0

Pendant l'enduction et le séchage, la dispersion

chargée au talc mouille uniformément les couches successives. L'enduit sur le tissu de verre est lisse et uniforme. Le produit est utile comme isolant électrique résistant à la chaleur et aux agents chimiques.

*Exemple 4.* — Sur le tissu de verre utilisé dans l'exemple 1, on applique quatre couches de la composition suivante, par immersions successives :

	Poids
	parties
Copolymère à 85 % de tétrafluoréthylène et 15 % d'hexafluoropropène.	40,0
Éther octylphénylique de polyglycol.....	9,6
Solution à 20 % de complexe de chrome de l'acide perfluorocaprylique, dans de l'isopropanol.	2,0
Eau.....	48,4
	100,0

On applique la composition ci-dessus de la façon déjà décrite ci-dessus à l'exemple 1, avec des résultats pratiquement similaires.

Il est entendu que les exemples ci-dessus servent seulement d'illustration et que la présente invention comprend, de façon large, la composition que l'on obtient en prenant une dispersion aqueuse d'un copolymère à 95-50 % de tétrafluoréthylène et 5-50 % d'hexafluoropropène contenant environ 1-50 % d'un mouillant principal par rapport au poids du copolymère, et en y incorporant environ 0,2 à 10 % d'un mouillant auxiliaire par rapport au poids du copolymère, le mouillant auxiliaire étant constitué par un sel alcalin soluble dans l'eau ou un complexe de chrome, dérivé d'un acide perfluoromonocarboxylique saturé contenant de 4 à 10 atomes de carbone. L'invention comprend aussi le procédé qui consiste à appliquer plusieurs couches de la composition d'enduit sur un substrat d'étoffe, et les produits ainsi obtenus. Par l'expression « acide perfluoromonocarboxylique », utilisée dans la description de la présente invention, on entend un acide monocarboxylique, cyclique ou acyclique, contenant un groupe fluorocarbure saturé, entièrement fluoré.

Dans les exemples précis de compositions d'enduit de la présente invention, on n'indique que deux mouillants auxiliaires particuliers, à savoir, le sel d'ammonium de l'acide perfluorocaprylique et le complexe de chrome de l'acide perfluorocaprylique. Le sel d'ammonium des acides perfluoromonocarboxyliques est le sel alcalin préférentiel; cependant, il est entendu que d'autres sels alcalins solubles dans l'eau, par exemple les sels de sodium

ou de potassium, sont utiles aussi à la réalisation de la présente invention, et peuvent remplacer les sels d'ammonium, à poids égal, dans les exemples précis.

Les charges utiles dans la composition d'enduit de la présente invention, à part le talc, peuvent comprendre des pigments tels que le bioxyde de titane; des métaux finement divisés tels que le cuivre, l'aluminium et le fer; et d'autres matières finement divisées, telles que le mica et la silice.

Outre le tissu de verre tissé, on peut utiliser d'autres substrats pour les enduits fondus, notamment le tissu de verre non tissé, les tissus d'amiante tissés ou non tissés, et les étoffes tissées ou non tissées composées de fibres de poly-tétrafluoréthylène. On peut aussi faire des produits utiles, un peu moins résistants à la chaleur et aux agents chimiques, avec des substrats formés d'étoffes tissées ou non de coton, de nylon, de téréphtalate de polyéthylène et de polyacrylonitrile. Quand on utilise des substrats d'étoffes qui ont une température de dégradation inférieure à la température de fusion du copolymère, on ne chauffe pas l'enduit à une température susceptible de dégrader l'étoffe. Aux températures inférieures on obtient une coalescence suffisante de l'enduit pour faire des produits utiles.

On applique de préférence les enduits en trempant le substrat dans la composition d'enduit. On peut aussi faire des produits utiles en appliquant l'enduit au moyen d'une râclette, d'un rouleau râcleur, d'un rouleau à renversement, et par d'autres techniques connues dans l'art de l'enduction des surfaces au moyen de compositions liquides. On peut enduire, par ces techniques, une seule face ou bien les deux faces du substrat.

Un domaine d'application important pour les produits enduits obtenus suivant la présente invention est celui de l'isolement électrique. Les produits sont spécialement utiles quand l'isolant doit avoir une résistance exceptionnelle à la chaleur et/ou aux agents chimiques, comme c'est le cas des gaines de câbles.

Les produits enduits des exemples de la présente invention sont entièrement résistants à l'action de l'acide sulfurique concentré et de l'acide nitrique à 70 %. Tous les produits de la présente invention ont une excellente résistance à la traction, et ceux qui ont des substrats résistants à la chaleur résisteront à des températures atteignant 300 °C environ.

Bien que l'on n'ait décrit ci-dessus qu'un nombre

limité de formes de réalisation de la structure, du procédé et du produit de l'invention, il est possible d'obtenir encore d'autres formes de réalisation sans s'écarter de l'idée de l'invention, et les exemples ci-dessus ne sont nullement limitatifs.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

I° Une composition d'enduit caractérisée par les points suivants, pris isolément ou en combinaison :

1. Elle comprend une dispersion aqueuse d'un copolymère à 50-95 % environ de tétrafluoréthylène et 50-5 % environ d'hexafluoropropène, 1 à 50 % environ par rapport au poids du copolymère d'un mouillant principal constitué par un éther alkyl-arylique de polyglycol soluble dans l'eau, et 0,2 à 10 % environ par rapport au poids du copolymère d'un mouillant auxiliaire, qui est un sel alcalin soluble dans l'eau d'un acide perfluoromonocarboxylique contenant 4 à 10 atomes de carbone, ou un complexe de chrome d'un tel acide;

2° Le mouillant principal est un éther octyl-phénylique de polyglycol;

3° Le mouillant auxiliaire est le perfluorocaprylate d'ammonium;

4° Le mouillant auxiliaire est un complexe de chrome de l'acide perfluorocaprylique;

5° La composition contient une charge formée d'une matière solide finement divisée;

6° La charge est le talc.

II. Un procédé d'enduction des étoffes, caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

1° On applique au moins sur une face d'une étoffe au moins une couche de la composition suivant I, en séchant et en fondant chaque couche;

2° L'étoffe est un tissu de verre;

3° L'étoffe est une étoffe de polytétrafluoréthylène;

4° L'étoffe est une étoffe non tissée, éventuellement ajourée;

5° L'étoffe est une étoffe tissée.

III. Les étoffes enduites par le procédé suivant II.

Société dite :

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE, André ARMENGAUD et G. HOLLNARD.